

# 自发变化：熵和吉布斯能

JULY 12



热力学起源于十九世纪初，旨在提高蒸汽机的效率。但热力学定律在整个化学领域以及生物学和物理学中都非常有用。

## 学习内容

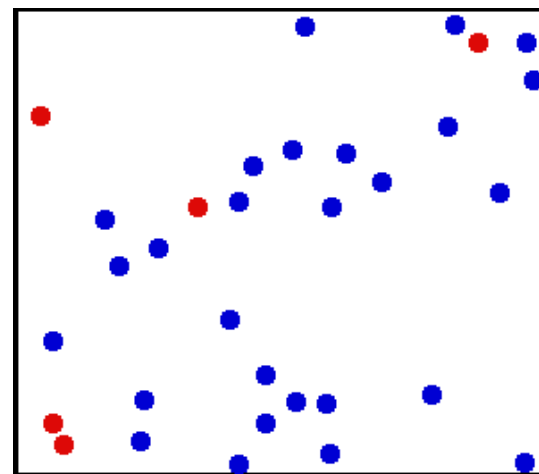
- 13.1 描述微观状态和熵的概念，并讨论它们之间的关系。确定熵通常增加的情况，并根据所涉及的微观状态来描述它们
- 13.2 描述如何使用克劳修斯方程来获得计算简单物理变化的熵变的方程，包括相变、恒压加热/冷却和等温膨胀/压缩。应用得到的方程来计算熵的变化
- 13.3 解释如何获得物质的标准摩尔熵。使用反应物和产物的标准摩尔熵来确定化学反应的熵变
- 13.4 陈述热力学第二定律，并确定吉布斯能、焓和熵之间的关系
- 13.5 使用标准吉布斯反应能( $\Delta_r G^\ominus$ )和热力学反应商 ( $Q$ ) 的值预测自发化学变化的方向
- 13.6 使用范特霍夫方程计算作为温度函数的平衡常数
- 13.7 描述化学反应的耦合如何使非自发过程变成自发过程
- 13.8 讨论混合物的化学势、活度和吉布斯能之间的关系

## 13-1 熵：玻尔兹曼的观点

- 焓变不能用于判断反应的自发方向
- 1850年克劳修斯引入熵的概念来解释反应自发的方向，27年后玻尔兹曼通过概率论提出了熵的另一个观点
- 这两个定义被证明是等价的，那什么是熵？简单地说，熵度量了能量的分散程度
- 熵的现代解释基于宏观系统由许多粒子（通常为 $10^{23}$ 个或更多）组成的思想
- 体积为 $V$ 的容器中温度为 $T$ 的物质的量为 $n$ 的理想气体， $P = nRT/V$
- 系统的状态难以从微观层面表征：分子随机运动，相互碰撞或与容器碰撞；单个分子的位置、速度和能量不断变化



冰在 $0^{\circ}\text{C}$ 以上自发熔化

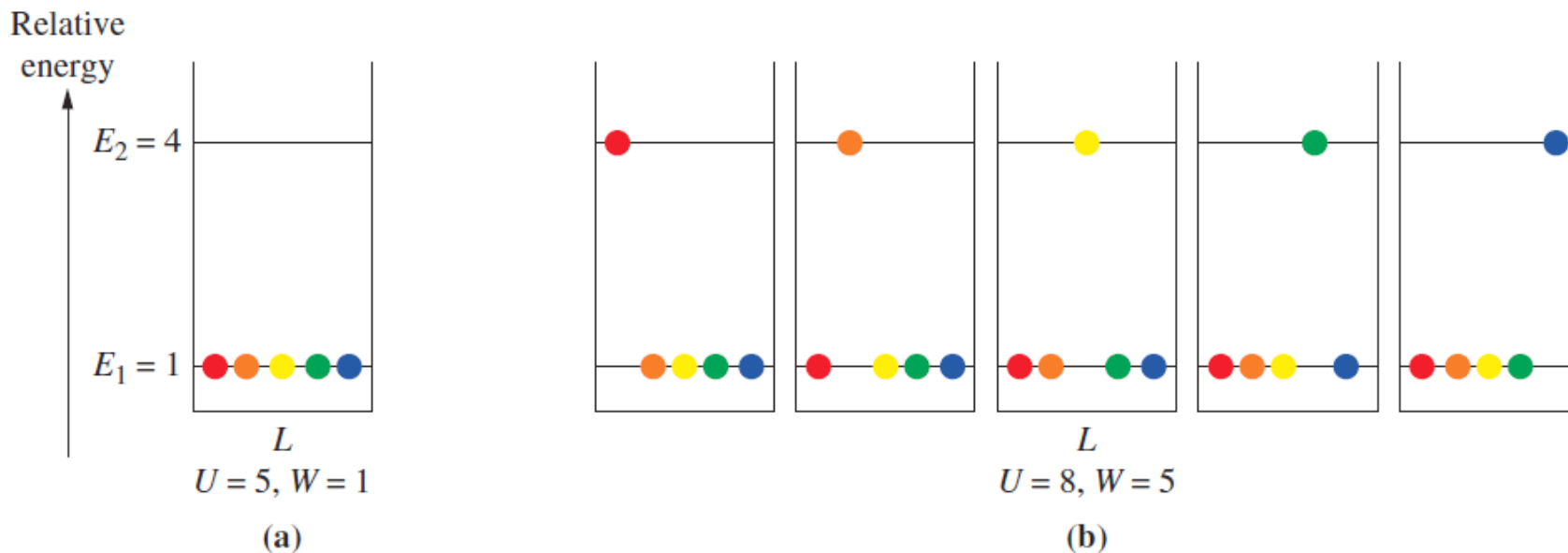


## 13-1 熵：玻尔兹曼的观点

- 宏观物体有很多种可能的**微观状态**——宏观特性可以通过大量微观状态的任何一种来描述
- 我们很希望通过标出每个分子的位置、速度和能量来描述微观状态，但其与海森堡不确定性原理冲突
- 为了用符合量子力学的方法描述分子状态，我们用粒子在能级上的分布来说明
- 根据量子力学，微观状态是一种特定的微观排布，描述了系统的粒子如何在可用能级之间分布
- 考虑一维箱子中的五个粒子（回忆：箱中粒子模型是什么样的）

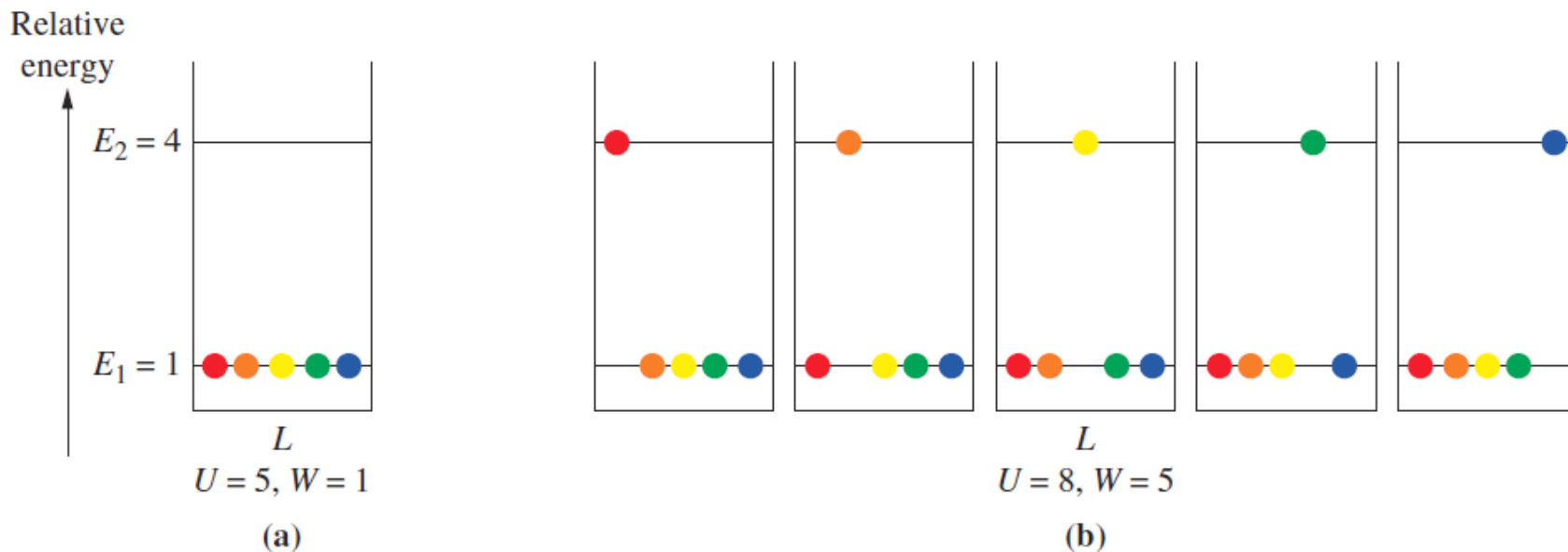
## 13-1 熵：玻尔兹曼的观点

- $E = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$ ，将五个电子放在体系中，并限制总能量  $U = 5 \frac{h^2}{8mL^2}$ ，只有一种可能的微观状态，所有电子的  $n$  均为 1
- 用  $W$  表示可能的微观状态数，此时  $W = 1$
- 宏观层面，系统的状态通过指定总能量  $U$  和盒子的长度  $L$  来描述的；在分子水平上，系统的状态是所有粒子都处于  $n = 1$  水平的微观状态



## 13-1 熵：玻尔兹曼的观点

- 总能量增加到  $U = 8 \frac{h^2}{8mL^2}$ ，盒子长度不变，可能的微观状态是5
- 总能量（温度）增加， $W$ 增加
- 若盒子长度增加到  $2L$ ，能量还是  $5 \frac{h^2}{8mL^2}$ ，可能的微观状态数是多少？



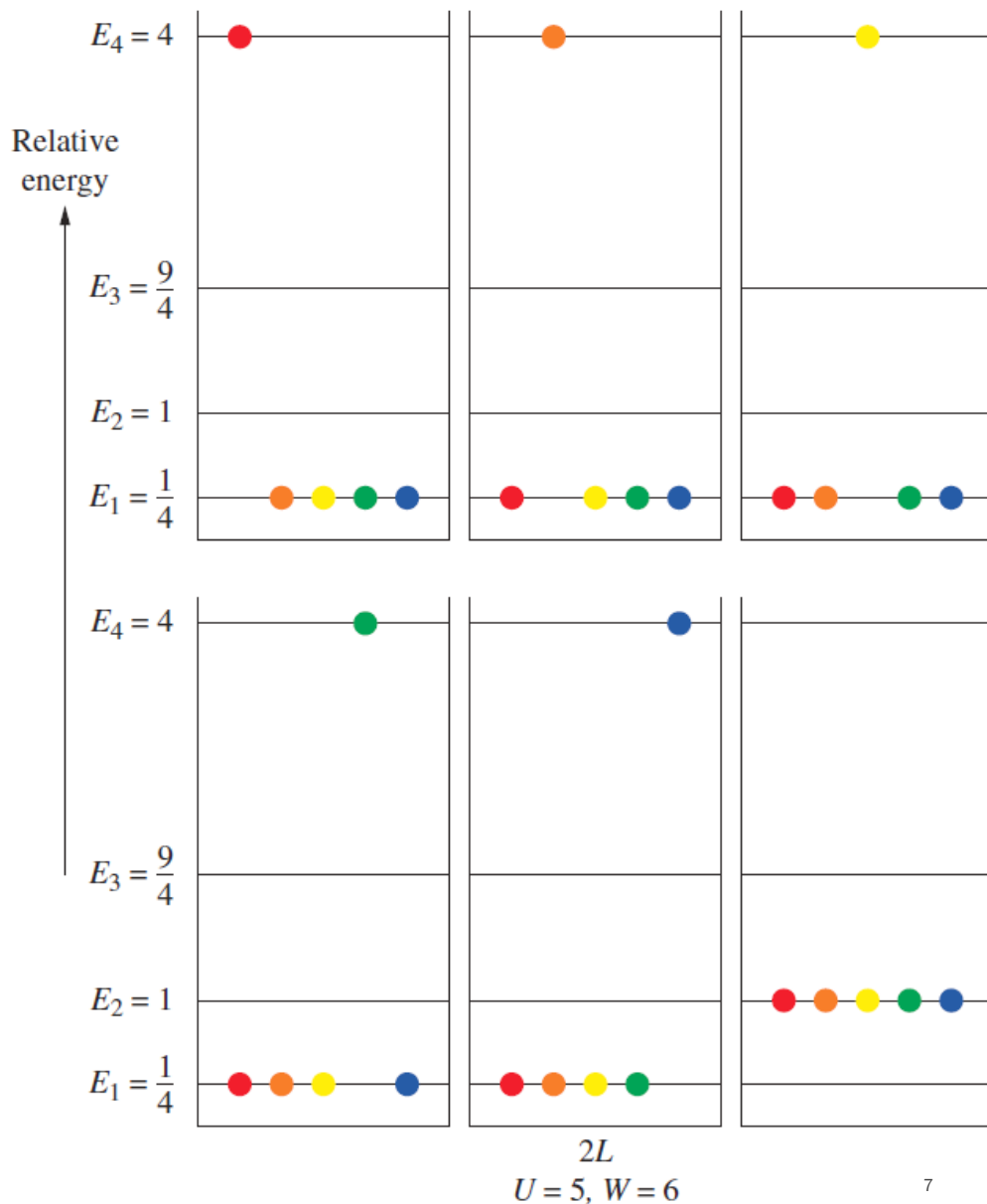
## 13-1 熵：玻尔兹曼的观点

- 系统拓展， $W$ 增加，因为能级能量降低，且间隔更近
- 我们现在建立微观状态的数 $W$ 和熵之间的联系：熵的玻尔兹曼方程

- 玻尔兹曼推导出：

$$S = k_B \ln W$$

- 其中 $S$ 是熵， $k_B$ 是玻尔兹曼常数， $W$ 是微观状态数
- $k_B = R/N_A = 1.380649 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ (定义值)



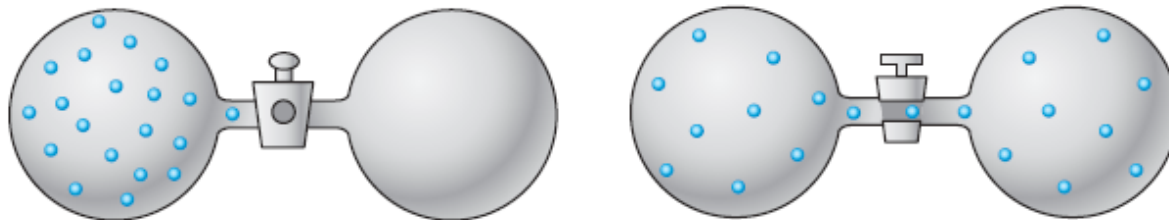
## 13-1 熵：玻尔兹曼的观点

- $k_B$  也出现在 Boltzmann 概率（分布）关系式中： $p \propto e^{-E/k_B T}$
- 可以将上式理解成  $N_i \propto e^{-E_i/k_B T}$ ， $N_i$  是具有能量  $E_i$  的分子的数量（粒子总量非常大才能满足上式）
- 玻尔兹曼方程看似简单，只需数出可能的微观状态数  $W$  就能求出  $S$
- 包含 1 mol 粒子的体系， $W \approx 10^{(10^{23})} = 10^{1000000000000000000000000}$
- 显然我们不可能数出所有可能的状态数，也不需要这样做
- 一个新的物理学领域研究大量粒子组成的系统，称为统计物理学或统计力学，其一个关键的思想是：从众多可能的微观状态来看，并非所有微观状态的可能性都相同
- 在所有可能的微观状态中，最可能的状态对宏观状态的贡献最大



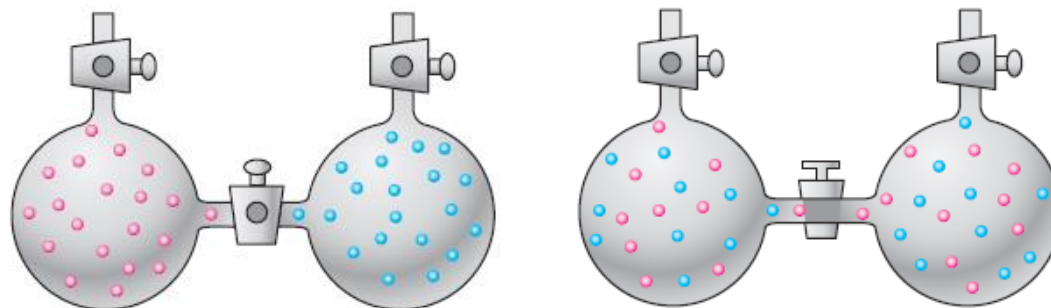
## 13-1 熵：玻尔兹曼的观点

- 我们不需要学习如何通过统计力学获得 $W$ 的表达式，但有两个关键的内容需要掌握：
- 当系统粒子所在的空间固定时， $W$ 和 $S$ 会随着总能量 $U$ 的增加或 $T$ 的增加而增加
- 当系统的总能量固定时， $W$ 和 $S$ 随着粒子可用空间的增加而增加
- 考虑理想气体的等温膨胀，两个相同的玻璃球被阀门连接，左边包含1.00 bar的理想气体，右边抽真空
- 阀门打开后，左边的气体进入右边，最终左右两边气体分子数相同，气压均为0.50 bar



## 13-1 熵：玻尔兹曼的观点

- 理想气体的一个特征是是其内能 $U$ 与压力无关，只取决于温度：单原子理想气体的内能是 $U = 1.5 RT$
- 因此理想气体的等温膨胀， $\Delta U = 0$ ；此外 $\Delta H = 0$ （如何证明？）
- 膨胀不是由系统能量降低引起的
- 对于相同的总能量，更大的体积有更多可用的平动能级，气体分子可以在其中分布；体积较大的系统的微观状态数 $W$ 大于体积较小的系统
- $\Delta S = k_B \ln \frac{W_f}{W_i} > 0$ ，气体在恒定温度下膨胀成更大的体积时，熵会增加
- 考虑两种理想气体的混合：



## 13-1 熵：玻尔兹曼的观点

- 四个一氧化二氮分子NO组成一维小晶体，探索微观状态数 $W$ 和熵 $S$ 之间的联系
- 假设在 $T = 0$  K时，四个NO分子排列为[NO NO NO NO]，这种排列代表一种微观状态，没有其他微观状态像这样，因此， $W = 1$ 且 $S = 0$
- 如果温度升高到一个NO可以旋转，那么有四种可能的微观状态  
[NO NO NO ON] [NO NO ON NO]  
[NO ON NO NO] [ON NO NO NO]
- $W = 4$ ,  $S = 19.141 \times 10^{-23}$  J/K
- 例题：四个氦原子被限制在一维盒子中。系统总能量为 $14.0 \times 10^{-24}$  J，盒子从905 pm膨胀到1810 pm，计算系统的熵变

## 13-1 熵：玻尔兹曼的观点

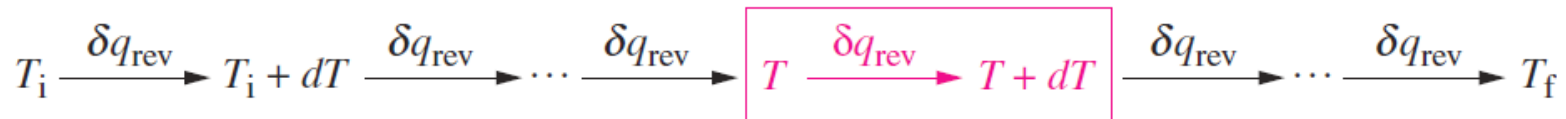
- 考虑三种变化：熔化、气化和溶解
- 冰熔化成水，晶体被有序性较差的液体所取代，固体中的分子相对固定，仅限于振动运动；在液体中能有限地自由移动，分子开始平动、转动，可能的微观能级的数增加，熵增加
- 气化使得液体被有序性更差的气体代替，气体分子可以相当自由地移动，比液体分子具有更多的可能能级；气体中能量可以分布在比在液体中更多的微观能级上，气体的熵远高于液体的熵
- 硝酸铵溶于水中，晶体和液体混合为溶液，这种情况有些更复杂
- 离子通过离子-偶极作用使水分子部分聚集，适当减少熵；此外伴随固体晶格破坏，很多的增加熵，所以整个溶解过程 $\Delta S > 0$

## 13-1 熵：玻尔兹曼的观点

- 这三个过程都是吸热的，但都能自发进行
- 综上所述，四种情况一般会产生熵的增加：
  1. 固体变为液体
  2. 固体或液体变成气体
  3. 化学反应使得气体分子的数量增加
  4. 物质的温度升高
- 温度升高意味着分子运动增加，可占据的能级级数量增加，包括固体中原子或离子的振动，液体或气体中分子的平动和转动

## 13-2 熵变：克劳修斯的观点

- 熵是克劳修斯1854年提出的，比玻尔兹曼方程早了许多年
- 克劳修斯对热力学的贡献包括对卡诺循环的分析，理想热机基于该循环；热机是将热能转化为功的机器，理想热机具有最高的可能的效率
- 在分析卡诺循环期间，克劳修斯发现了一种新的状态函数，称之为熵
- 在玻尔兹曼通过微观状态定义熵之前，人们并不知道熵的物理意义，但可以算出“这个过程熵变是多少”，或“恒定压力下膨胀时熵会如何变化”
- 克劳修斯证明了 $S$ 的变化可能与热传递有关，前提是热量以“可逆”的方式传递：即无限缓慢的改变系统，直到终态，下面过程中的 $q_{\text{rev}}$ 表示可逆



## 13-2 熵变：克劳修斯的观点

- 克劳修斯认为对于每一步可逆过程，都有  $dS = \frac{\delta q_{\text{rev}}}{T}$ ，其中  $T$  是传递少量热量  $\delta q_{\text{rev}}$  时的温度
- $dS$  与传递的热量成正比，应该是合理的，因为添加到系统中的能量越多，微观粒子可用的能级数量也越多
- 提高温度也会增加能级的可用性，但对于给定的热量，能级数量比例的增加在低温下最大，因此与  $T$  成反比
- $S$  的单位是  $\text{J K}^{-1}$ ，通过积分我们有：
$$\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T}$$
- 该公式只能用于可逆过程的计算，并不是所有过程都可逆，我们只考虑一些简单的过程

## 13-2 熵变：克劳修斯的观点

- 液体在其气化温度 $T_{\text{vap}}$ 下的恒压气化，通过将系统与另一个温度仅略大于 $T_{\text{vap}}$ 的物体接触，液体缓慢地转化为蒸气

$$\Delta S_{\text{vap}} = \frac{q_{\text{vap}}}{T_{\text{vap}}} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H^{\ominus}}{T_{\text{vap}}}$$

- 上述方程对于其他过程也是一样的，只不过把vap替换为fus等；冰在273.15 K下熔化，熔化焓 $\Delta_{\text{fus}}H^{\ominus} = 6.02 \text{ kJ/mol}$ ，因此 $\Delta_{\text{fus}}S^{\ominus} =$
- 一个有用的经验公式称为特劳顿规则：许多处于正常沸点的液体，蒸发的标准摩尔熵值约为 $87 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
- 例题：水在373.15 K下的标准摩尔气化焓为 $40.7 \text{ kJ/mol}$ ，计算该温度下的标准摩尔气化熵



## 13-2 熵变：克劳修斯的观点

- 恒压下加热（或冷却）的物质，此时没有发生相变，温度从 $T_i$ 变为 $T_f$
- 加热过程可以可逆方式进行，确保在加热过程的每个阶段，该物质都与温度仅略大于物质温度的热源接触
- 在加热的每个阶段， $\delta q_{\text{rev}} = C_p dT$ ，其中 $C_p$ 是物质的恒压热容
- 因此相应的熵变为 $dS = (C_p/T)dT$ ，通过积分得到： $\Delta S \approx C_p \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right)$
- 当温度升高时，物质的熵增加；温度降低时，物质的熵减少
- 现在来考虑理想气体的熵变，我们有多种办法来膨胀（或压缩）理想气体；最简单的情况是恒温下进行的，而气体体积会随着外压变化而变化
- 气体外压缓慢地减少，每个阶段都仅比气体压力 $P$ 小一点点，体积仅膨胀 $dV$

## 13-2 熵变：克劳修斯的观点

- 体积从 $V$ 变为 $V + dV$ ，压力从 $P$ 减少为 $P - dP$ ，做的功是：

$$\delta w_{\text{rev}} = -P_{\text{ext}}dV = -(P - dP)dV = -PdV + dPdV \approx -PdV$$

- 其中 $dPdV$ 被忽略，因为其是两个很小的量的乘积

- 理想气体的等温膨胀 $\Delta U = 0$ ，因此 $dU = 0 = \delta q_{\text{rev}} + \delta w_{\text{rev}}$

$$\delta q_{\text{rev}} = -\delta w_{\text{rev}} = PdV = \left(\frac{nRT}{V}\right)dV$$

- 因此 $\delta S = \frac{\delta q_{\text{rev}}}{T} = \left(\frac{nR}{V}\right)dV$ ，积分后有 $\Delta S = nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$ ，因为 $P_i V_i = P_f V_f$ ，所以 $\Delta S = -nR \ln\left(\frac{P_f}{P_i}\right)$ ，随着粒子可在的空间增加，熵增加

- 结合上页公式，对于理想气体： $\Delta S = C_p \ln\left(\frac{T_f}{T_i}\right) - nR \ln\left(\frac{P_f}{P_i}\right)$

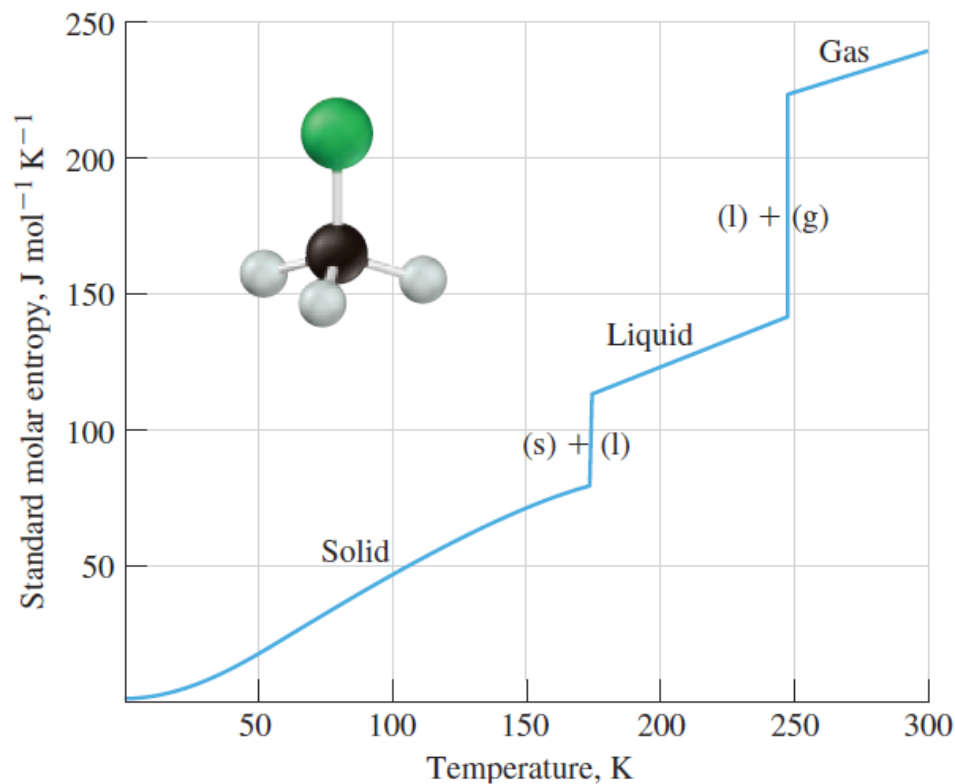
## 13-3 结合玻尔兹曼和克劳修斯的思想：绝对熵

- 玻尔兹曼公式告诉我们：如果 $W = 1$ ，那么 $S = 0$
- 如果物质的温度越来越低，系统粒子可能的能量越来越少，最终所有的粒子都在最低能量能级，此时 $W = 1$ ，因此 $S = 0$ ；这是**热力学第三定律**的一种陈述方式：
- **纯的完美晶体在0 K时的熵为0**
- 在玻尔兹曼提出公式之前，科学家们已经通过研究极低温度下的等温过程推导出了热力学第三定律
- 我们可以利用上节所学内容，以及0 K下 $S = 0$ ，计算出物质在任何温度下的熵

## 13-3 结合玻尔兹曼和克劳修斯的思想：绝对熵

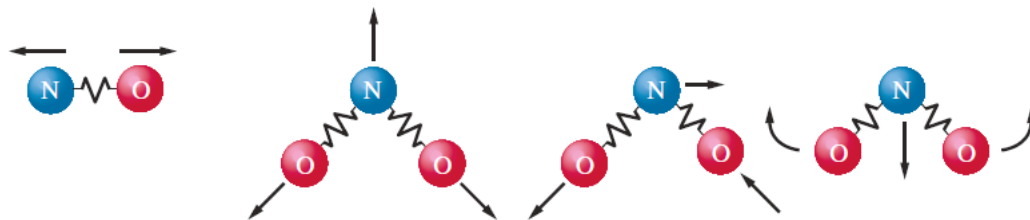
■ 假设物质X经过以下过程，0 K 1 bar的固体X，变为298.15 K和1 bar下的气体，这一恒压过程涉及一系列变化，其中 $T_{\text{low}}$ 代表非常低的温度

1. 将固体从 $T_{\text{low}}$ 加热到其熔点 $T_{\text{fus}}$
2. 在 $T_{\text{fus}}$ 熔化固体
3. 将液体从 $T_{\text{fus}}$ 加热到其沸点 $T_{\text{vap}}$
4. 在 $T_{\text{vap}}$ 蒸发液体
5. 将 $T_{\text{vap}}$ 的蒸汽加热到298.15 K



## 13-3 结合玻尔兹曼和克劳修斯的思想：绝对熵

- 1 mol物质在标准状态下的绝对熵称为标准摩尔熵 $S^\ominus$ ，可在普通化学原理书后附录中找到，其可用于计算反应的标准反应熵 $\Delta_r S^\ominus$
- 对于反应： $a A + b B + \dots \rightarrow c C + d D + \dots$ ， $\Delta_r S^\ominus = \sum \nu S^\ominus$
- $\Delta_r S^\ominus$ 的单位和 $S^\ominus$ 相同，为 $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
- $\text{NO}_2(\text{g})$ 的 $S^\ominus = 240.1 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ，大于 $\text{NO}(\text{g})$ 的 $S^\ominus = 210.8 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ 的值？因为 $\text{NO}_2$ 分子比 $\text{NO}$ 分子有更多的原子和更复杂的结构，所以一个 $\text{NO}_2$ 分子系统有更多的方法来利用固定数量的能量
- 双原子分子 $\text{NO}$ 中，只有一种可能的振动；在三原子分子 $\text{NO}_2$ 中，有三种可能的振动
- 一般来说，标准摩尔熵 $S^\ominus$ 随着分子复杂性的增加而增加



## 13-4 自发变化的判据：热力学第二定律

- 此前我们得出了一个初步结论，熵增加的过程应该是自发的，而熵减少的过程应该是非自发的
- 液态水在 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时自发冻结，晶体冰的摩尔熵低于液态水，所以水的冻结是一个熵减少的过程
- 必须始终同时考虑两个熵变：系统本身的熵变 $\Delta S_{\text{sys}} = \Delta S$ ，以及周围环境的熵变 $\Delta S_{\text{surr}}$
- 我们将环境和系统的熵合称宇宙的熵 $S_{\text{univ}}$ ，自发变化的标准基于两者的和，称为宇宙的熵变 $\Delta S_{\text{univ}}$ ： $\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{surr}} > 0$
- 上述方程是热力学第二定律的一种表述，或者说：
- **所有自发过程都会增加宇宙的熵**

## 13-4 自发变化的判据：热力学第二定律

- 水在263.15 K时会自发冻结，我们通过可逆步骤计算下述过程的熵变



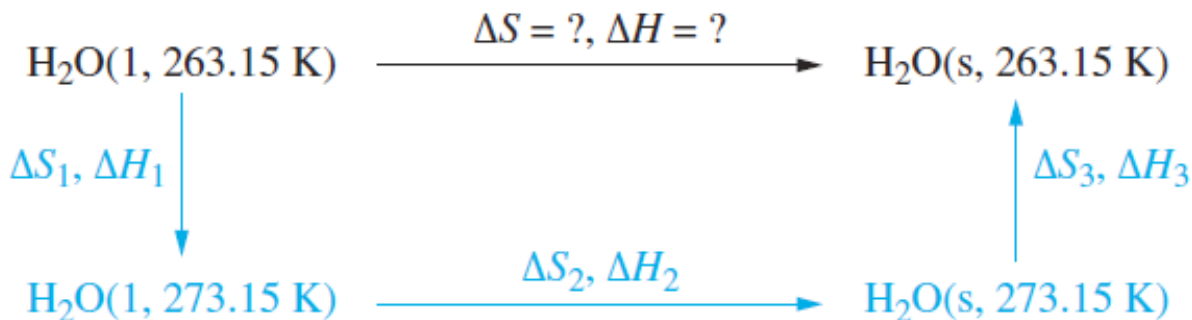
- 分成三个可逆步骤：

1. 将 $\text{H}_2\text{O}(\text{l}, 263.15\text{K})$ 可逆升温至 $\text{H}_2\text{O}(\text{l}, 273.15\text{K})$

2. 将 $\text{H}_2\text{O}(\text{l}, 273.15\text{K})$ 可逆凝固为 $\text{H}_2\text{O}(\text{s}, 273.15\text{K})$

3. 将 $\text{H}_2\text{O}(\text{s}, 273.15\text{K})$ 可逆冷却至 $\text{H}_2\text{O}(\text{s}, 263.15\text{K})$

- 冰和水的热容是 $37.3$ 和 $75.3 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ，冰的熔化焓是 $6.01 \text{ kJ mol}^{-1}$



## 13-4 自发变化的判据：热力学第二定律

- 第一步  $\text{H}_2\text{O}(\text{l}, 263.15\text{K})$  可逆升温至  $\text{H}_2\text{O}(\text{l}, 273.15\text{K})$
- $\Delta H_1 = C_p(\text{water})\Delta T = 753 \text{ J}$ ,  $\Delta S_1 = C_p(\text{water})\ln\frac{T_f}{T_i} = 2.81 \text{ J/K}$
- 第二步  $\text{H}_2\text{O}(\text{l}, 273.15\text{K})$  可逆凝固为  $\text{H}_2\text{O}(\text{s}, 273.15\text{K})$
- $\Delta H_2 = \Delta_{\text{fus}}H^\ominus = -6010 \text{ J}$ ,  $\Delta S_2 = \frac{\Delta_{\text{fus}}H^\ominus}{T_{\text{fus}}} = -22.0 \text{ J/K}$
- 第三步  $\text{H}_2\text{O}(\text{s}, 273.15\text{K})$  可逆冷却至  $\text{H}_2\text{O}(\text{s}, 263.15\text{K})$
- $\Delta H_3 = C_p(\text{ice})\Delta T = -373 \text{ J}$ ,  $\Delta S_3 = C_p(\text{ice})\ln\frac{T_f}{T_i} = -1.39 \text{ J/K}$
- 总反应  $\Delta H = -5630 \text{ J}$ ,  $\Delta S = -20.6 \text{ J/K}$



## 13-4 自发变化的判据：热力学第二定律

- $\Delta S_{\text{surr}} = \frac{-q_{\text{sys}}}{T_{\text{surr}}} = 21.4 \text{ J/K}$ ，因此  $\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{surr}} = 0.8 \text{ J/K} > 0$
- 熵作为反应自发的判据：
- 如果  $\Delta S_{\text{univ}} > 0$ ，则该过程是自发的
- 如果  $\Delta S_{\text{univ}} < 0$ ，则该过程是非自发的
- 如果  $\Delta S_{\text{univ}} = 0$ ，则该过程是可逆的
- 我们希望能有一个可以应用于系统本身的标准，而不必考虑周围环境的变化，用于在恒定温度和恒定压力下的相变和化学反应等过程
- 在恒温  $T$  和恒压  $P$  下的一个过程，功仅限于体积功，周围环境温度为  $T$ ，压力是恒定的，因此  $\Delta H_{\text{sys}} = q_p$ ，而环境的熵变是  $\Delta S_{\text{surr}} = -\Delta H_{\text{sys}}/T$
- 有：
$$T\Delta S_{\text{univ}} = T\Delta S_{\text{sys}} - \Delta H_{\text{sys}} = -(\Delta H_{\text{sys}} - T\Delta S_{\text{sys}})$$

## 13-4 自发变化的判据：热力学第二定律

- 定义吉布斯能  $G = H - TS$ ，在恒温下的吉布斯能变  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$
- 因此  $-T\Delta S_{\text{univ}} = \Delta G_{\text{sys}}$ ，注意这两个变化量符号相反，因此
- 如果  $\Delta G_{\text{sys}} < 0$ ，则该过程是自发的
- 如果  $\Delta G_{\text{sys}} > 0$ ，则该过程是非自发的
- 如果  $\Delta G_{\text{sys}} = 0$ ，则该过程是可逆的
- $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ， $\Delta H$ 和 $\Delta S$ 的正负号有四种情况，显然：
- 如果 $\Delta H$ 为负， $\Delta S$ 为正，任何情况下 $\Delta G$ 为负，反应是自发的
- 如果 $\Delta H$ 为正， $\Delta S$ 为负，任何情况下 $\Delta G$ 为正，反应是不自发的
- 如果 $\Delta H$ 和 $\Delta S$ 同时为正或为负，反应是否自发取决于温度；如果均为负值，在较低温度下反应自发；如果均为正值，在较高温度下反应自发

## 13-4 自发变化的判据：热力学第二定律

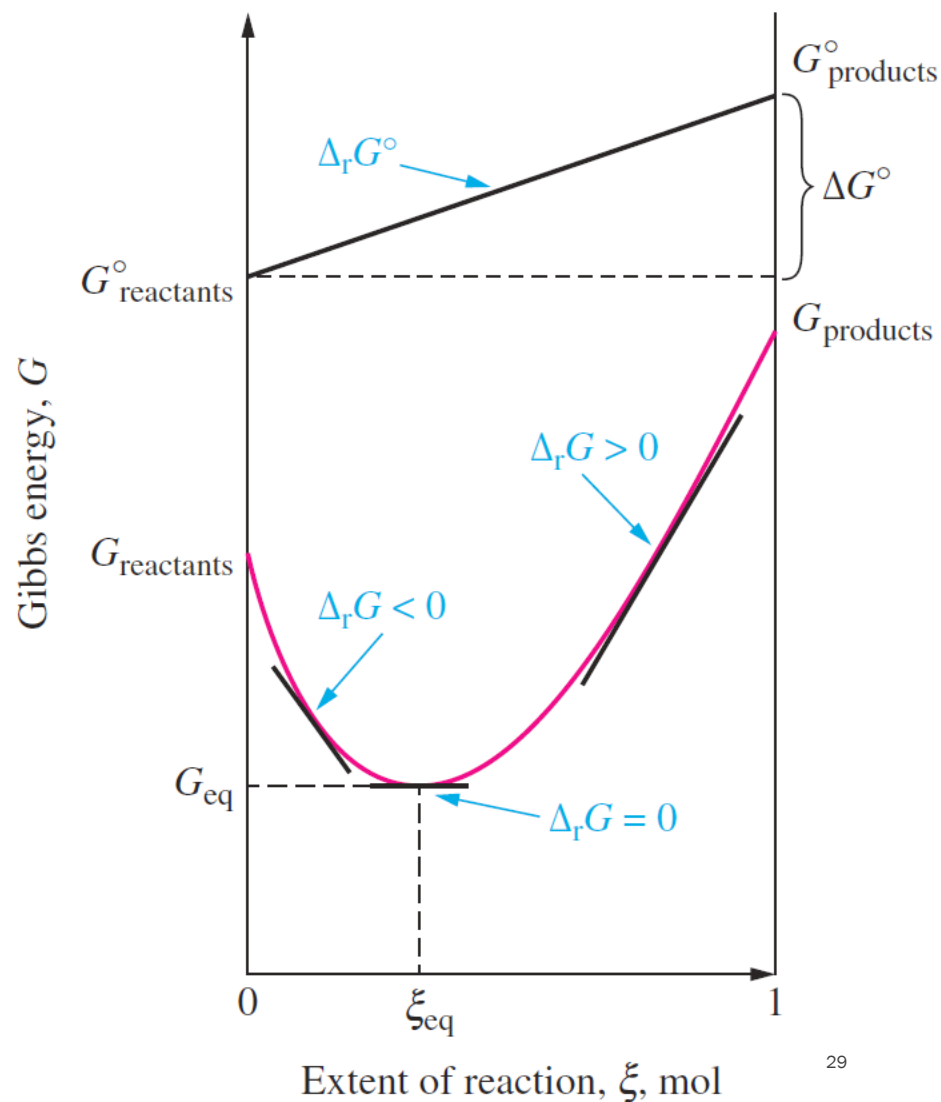
- 为什么化合物的稳定性存在温度上限？不管化合物分解成原子的 $\Delta H$ 有多负，该反应 $\Delta S$ 为正， $T\Delta S$ 都将超过 $\Delta H$ 的量级
- 上述过程我们只考虑了体积功，没有考虑非体积功（光、电功），若存在非体积功，有 $\Delta G \leq w_{\text{non}PV}$
- 若要将化学能用于做功，所能提供的最大功会是 $-\Delta G$ ，即吉布斯能变决定有多少能量可用于非体积功，所以我们也称吉布斯能为吉布斯自由能
- 在19章我们将学习如何将反应的吉布斯能变化转化为电池

## 13-5 可变组成系统的吉布斯能变化： $\Delta_r G^\ominus$ 和 $\Delta_r G$

- **标准吉布斯反应能** $\Delta_r G^\ominus$ 定义为纯的标准状态下未混合的反应物反应产生纯的标准状态下未混合的产物的吉布斯能变
- **标准吉布斯生成能** $\Delta_f G^\ominus$ 可用于计算反应的 $\Delta_r G^\ominus$ ，数值见书后附录
- 在非标准状态下，**吉布斯反应能** $\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus + RT \ln Q$ ，其中 $Q$ 称为**反应商**
- 对于反应： $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$ ，
$$Q = \frac{(P_{\text{NH}_3}/P^\ominus)^2}{(P_{\text{N}_2}/P^\ominus)(P_{\text{H}_2}/P^\ominus)^3}$$
- 上述内容的推导过程省略（会在13-8学习），了解等式的含义以及如何使用它最终比知道或记住如何推导出更有帮助

## 13-5 可变组成系统的吉布斯能变化： $\Delta_r G^\ominus$ 和 $\Delta_r G$

- 如何理解？参考右图：
- $G$ 随反应进度 $\xi$ 的增加的变化关系
- 如果 $\Delta_r G < 0$ ， $G$ 随着 $\xi$ 的增加而减少，因此反应正向进行
- 如果 $\Delta_r G > 0$ ， $G$ 随着 $\xi$ 的增加而增加，因此反应逆向进行
- 如果 $\Delta_r G = 0$ ，此时 $G$ 达到最小值，我们称反应达到平衡



## 13-5 可变组成系统的吉布斯能变化： $\Delta_r G^\ominus$ 和 $\Delta_r G$

- $\Delta_r G^\ominus$ 是标准吉布斯反应能，单位为 $\text{J mol}^{-1}$ ，是纯的标准状态下未混合的反应物反应产生纯的标准状态下未混合的产物的吉布斯能变
- $Q$ 是反应商，其值取决于系统的组成，因此组成会影响 $RT\ln Q$ ，接下来会更多地讨论 $Q$
- $\Delta_r G$ 表示在特定的组成下，系统的吉布斯能相对于反应程度的变化率。它的单位是 $\text{J mol}^{-1}$
- 例题：系统包含 $\text{H}_2$ 、 $\text{N}_2$ 和 $\text{NH}_3$ 气体，每种气体的分压为0.100 bar。温度恒定在298.15 K。计算在这些条件下由 $\text{N}_2(\text{g})$ 和 $\text{H}_2(\text{g})$ 生成 $\text{NH}_3(\text{g})$ 的吉布斯反应能，并预测 $\text{NH}_3$ 的生成或消耗是否是自发的

## 13-5 可变组成系统的吉布斯能变化： $\Delta_r G^\ominus$ 和 $\Delta_r G$

- $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$ ,  $Q = \frac{(P_{\text{NH}_3}/P^\ominus)^2}{(P_{\text{N}_2}/P^\ominus)(P_{\text{H}_2}/P^\ominus)^3}$
- $\alpha = \frac{P}{P^\ominus}$  定义为理想气体的**活度**，重写上述方程——现在我们只需了解如何定义活度：
- 对于固体和液体，活度 $\alpha = 1$ ，参考纯固体或液体
- 对于气体，假设气体是理想的，活度等于以bar为单位的气压，例如气体在0.50 bar下活度 $\alpha = 0.5$
- 对于溶液中的溶质，假设溶液是理想的，活度等于以M为单位的浓度，例如0.25 M的溶液活度 $\alpha = 0.25$

## 13-5 可变组成系统的吉布斯能变化： $\Delta_r G^\ominus$ 和 $\Delta_r G$

- $Q$ 重写为：
$$Q = \frac{(\alpha_{\text{NH}_3})^2}{(\alpha_{\text{N}_2})(\alpha_{\text{H}_2})^3}$$
- 所以 $Q$ 是一个商，反应物的活度出现在分母中，而产物的活度在分子中
- 每种反应物或产物的活度需变成反应平衡方程中相应系数的幂
- 将 $\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus + RT \ln Q$ 用于平衡体系，会发现 $\Delta_r G = 0$ ，即：
- $0 = \Delta_r G^\ominus + RT \ln Q_{\text{eq}}$ ，用 $K$ 代替 $Q_{\text{eq}}$ ，称其为**平衡常数**，有：
$$\Delta_r G^\ominus = -RT \ln K$$
- 我们可以用过标准摩尔生成焓计算反应的 $\Delta_r G^\ominus$ ，进而获得 $K$ ，其非常有用
- 结合 $\Delta_r G^\ominus = -RT \ln K$ 和 $\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus + RT \ln Q$ ，有：
$$\Delta_r G = RT \ln(Q/K)$$



## 13-5 可变组成系统的吉布斯能变化： $\Delta_r G^\ominus$ 和 $\Delta_r G$

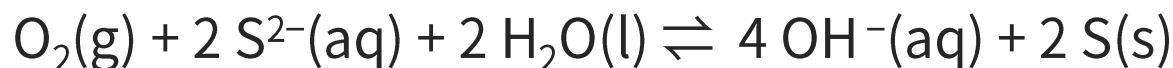
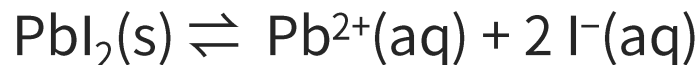
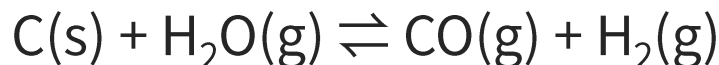
- 如果 $Q < K$ ， $\Delta_r G < 0$ ，正反应是自发的，向着增加 $Q$ 的方向进行
- 如果 $Q > K$ ， $\Delta_r G > 0$ ，逆反应是自发的，向着减少 $Q$ 的方向进行
- 如果 $Q = K$ ， $\Delta_r G = 0$ ，系统达到平衡
- 反应商以活度表示时，相应的平衡常数称为**热力学平衡常数**
- 活度是无量纲量，因此平衡常数也是无量纲量
- 但很多时候，我们不使用bar作为气体的单位，也可能不使用M作为量浓度的单位，此时的平衡常数可能带有单位，需正确进行单位换算
- 对于气相反应 $a A(g) + b B(g) + \dots \rightarrow c C(g) + d D(g) + \dots$ ，有：

$$K = \frac{(P_{C,eq}/P^\ominus)^c (P_{D,eq}/P^\ominus)^d \dots}{(P_{A,eq}/P^\ominus)^a (P_{B,eq}/P^\ominus)^b \dots} = \frac{P_{C,eq}^c P_{D,eq}^d \dots}{P_{A,eq}^a P_{B,eq}^b \dots} \times \left(\frac{1}{P^\ominus}\right)^{\Delta\nu}$$

- 其中 $P^\ominus = 1 \text{ bar}$ ， $\Delta\nu$ 是系数和， $\Delta\nu = (c + d + \dots) - (a + b + \dots)$

## 13-5 可变组成系统的吉布斯能变化： $\Delta_r G^\ominus$ 和 $\Delta_r G$

- $K_p = \frac{P_{C,eq}^c P_{D,eq}^d \cdots}{P_{A,eq}^a P_{B,eq}^b \cdots}$ , 因此  $K = K_p \left(\frac{1}{p^\ominus}\right)^{\Delta\nu}$
- 对于水溶液中的反应  $a A(aq) + b B(aq) + \cdots \rightarrow c C(aq) + d D(aq) + \cdots$
- 类似的,  $K_c = \frac{P_{C,eq}^c P_{D,eq}^d \cdots}{P_{A,eq}^a P_{B,eq}^b \cdots}$ ,  $K = K_c \left(\frac{1}{c^\ominus}\right)^{\Delta\nu}$
- 如果又涉及气体, 又涉及水溶液, 直接通过量纲进行换算要简单一些
- 例题: 对于下列可逆反应, 写出热力学平衡常数表达式, 将  $K$  与  $K_p$  或  $K_c$  的转换关系写出:



## 13-5 可变组成系统的吉布斯能变化： $\Delta_r G^\ominus$ 和 $\Delta_r G$

- $K = e^{-\frac{\Delta_r G^\ominus}{RT}}$ ，其可用于计算298 K下不同 $\Delta_r G^\ominus$ 的反应的 $K$
- 正的 $\Delta_r G^\ominus$ 得到小于1的 $K$ ， $\Delta_r G^\ominus$ 越正， $K$ 值越小；负的 $\Delta_r G^\ominus$ 得到大于1的 $K$ ， $\Delta_r G^\ominus$ 越负， $K$ 值越大
- $K$ 也可以被认为是产物相对于反应物的热力学稳定性的量度
- 较大的 $K$ 意味着处于标准状态的产物在热力学上比处于标准状态的反应物更稳定，并且平衡位置更接近产物，反应物完全转化为产物会伴随着 $G$ 的大幅下降
- 较小的 $K$ 意味着处于标准状态的产物在热力学上不如处于标准状态的反应物稳定，并且平衡位置更接近于反应物，反应物完全转化为产物会伴随着 $G$ 的大幅增加
- $K \approx 1$ 意味着平衡位置时同时具有可观数量的反应物和产物，反应物完全转化为产物会伴随着 $G$ 的相对较小的变化

## 13-6 $\Delta_r G^\ominus$ 和 $K$ 是温度的函数

- 假设 $\Delta_r H^\ominus$ 和 $\Delta_r S^\ominus$ 与温度无关， $\Delta_r G^\ominus$ 也强烈取决于温度，因为
$$\Delta_r G^\ominus = \Delta_r H^\ominus - T\Delta_r S^\ominus$$

- $-RT\ln K = \Delta_r G^\ominus = \Delta_r H^\ominus - T\Delta_r S^\ominus$ ，可以得到：
$$\ln K = -\frac{\Delta_r H^\ominus}{RT} + \frac{\Delta_r S^\ominus}{R}$$

- 因此 $\ln K$ 对 $1/T$ 作图会得到直线，斜率为 $-\frac{\Delta_r H^\ominus}{R}$ ， $y$ 轴截距为 $\frac{\Delta_r S^\ominus}{R}$

- 对于两个温度 $T_1, T_2$ ， $K_1$ 和 $K_2$ 是该温度下的平衡常数，那么有：

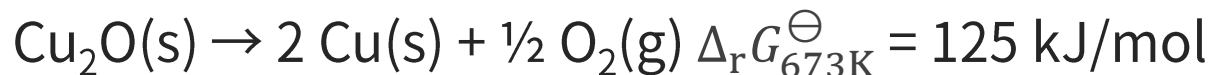
$$\ln\left(\frac{K_2}{K_1}\right) = -\frac{\Delta_r H^\ominus}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

- 其被称为范特霍夫方程

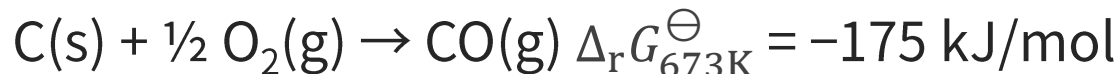
## 13-7 耦合反应

- 从非自发反应中获得产物的两种方法：

1. 将反应条件更改为使反应自发的条件，例如改变温度
2. 组合一对反应，其中一个具有正的 $\Delta_r G$ ，一个有负的 $\Delta_r G$ ，以获得自发的整体反应，这种组合反应称为**耦合反应**



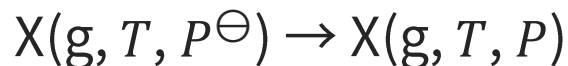
- 在673 K下反应不自发，但如果和如下反应耦合：



- 总反应： $\text{Cu}_2\text{O}(\text{s}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{Cu}(\text{s}) + \text{CO}(\text{g}) \quad \Delta_r G_{673\text{K}}^\ominus = -50 \text{ kJ/mol}$
- 生物反应合成复杂的分子通常伴随着焓的增加、熵的减少和吉布斯能的增加——其是非自发的，可见耦合反应对于生物体至关重要

## 13-8 自发化学变化的化学势和热力学

- 本节的重点是推导 $\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus + RT \ln Q$ ，但首先需从理想气体入手
- 本节会引入化学势和活度的概念，这两个概念是交织而不可分离的
- 考虑理想气体X的等温过程：



- 等温下压力从1 bar变为 $P$ ，因为 $T$ 是常数， $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$
- 等温过程 $\Delta H = 0$ ，因此 $\Delta G = -T\Delta S$ ， $P_f = P$ ， $P_i = P^\ominus$ ，有：

$$\Delta G = nRT \ln \left( \frac{P}{P^\ominus} \right)$$

- $G^\ominus$ 表示标准状态下的 $G$ ，即 $G_i$ ，有：

$$G = G^\ominus + nRT \ln \left( \frac{P}{P^\ominus} \right)$$

## 13-8 自发化学变化的化学势和热力学

- 假定体系中存在1 mol气体，替换为m下标：

$$G_m = G_m^\ominus + nRT \ln \left( \frac{P}{P^\ominus} \right)$$

- 现在考虑理想气体A(g) B(g) C(g) …的混合物，其物质的量分别为  $n_A, n_B, n_C \dots$ ，那么混合物的吉布斯能为：

$$G = n_A G_{m,A} + n_B G_{m,B} + n_C G_{m,C} + \dots$$

- 其中  $G_{m,A}, G_{m,B}, G_{m,C}$  是气体的摩尔吉布斯能，其都具有本页上方式子所给出的形式，其中的  $P$  分别用  $P_A, P_B, P_C$  代替
- 如果A(g)的量发生改变，其他不变，那么  $\Delta G$  是：

$$\Delta G = G_f - G_i = G_{m,A} n_A$$

- 因此理想气体的混合物中，摩尔吉布斯能将  $\Delta G$  和  $n_A$  联系在一起

## 13-8 自发化学变化的化学势和热力学

- $G_m = G_m^\ominus + nRT \ln \left( \frac{P}{P^\ominus} \right)$  可以推广到任何物体（固、液、气、溶质）
- 引入化学势  $\mu$  的概念： $\mu = \mu^\ominus + RT \ln \alpha$
- 化学势和活度是同时被引入的， $\mu^\ominus$  是温度  $T$ ,  $P^\ominus$  下物质的化学势
- 对于理想气体， $\mu = G_m$ ， $\mu^\ominus = G_m^\ominus$ ， $\alpha = P/P^\ominus$
- $G = n_A G_{m,A} + n_B G_{m,B} + n_C G_{m,C} + \dots$  可更一般的表示为：
$$G = n_A \mu_A + n_B \mu_B + n_C \mu_C + \dots$$
- 吉布斯能变与A的物质的量变成正比，比例系数是  $\mu_A$ ，即A的**化学势**
- $\mu_A$  是G相对于A物质的量的变化了，例如体系中物质A的化学势为常数且  $\mu_A = 10 \text{ J/mol}$ ， $n_A$  增加  $0.01 \text{ mol}$  会使系统的吉布斯能量增加约  $0.1 \text{ J}$



## 13-8 自发化学变化的化学势和热力学

- 从 $\mu = \mu^\ominus + RT\ln\alpha$ 可知，随着活度 $\alpha$ 增加，化学势增加，这也是活度的含义：对物质化学势的直接量度
- 因此活度越大，化学势越大，该物质改变系统吉布斯能的能力就越大
- 热力学中反复出现的内容是物质自发地从化学势高的区域移动到化学势低的区域
- 物理和化学变化的自发性不仅可以参考熵变，还可以参考化学势的差异来解释
- 虽然标准吉布斯反应能 $\Delta_r G^\ominus$ 通常用 $\Delta_f G^\ominus$ 值表示，也可以用所涉及物质的化学势来表示

$$\Delta_r G^\ominus = [c\mu_C^\ominus + d\mu_D^\ominus + \dots] - [a\mu_A^\ominus + b\mu_B^\ominus + \dots]$$

## 13-8 自发化学变化的化学势和热力学

- 对于反应  $a A + b B \rightarrow c C + d D$
- 将  $dG$  与  $\mu$  联系起来:

$$dG = G_f + G_i = [(c\mu_C + d\mu_D) - (a\mu_A + b\mu_B)]d\xi$$

- 有:  $\Delta_r G = dG \times d\xi = (c\mu_C + d\mu_D) - (a\mu_A + b\mu_B)$
- $\mu_A = \mu_A^\ominus + RT \ln \alpha_A$ , 代入后有:

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus + RT \ln \left( \frac{\alpha_C^c \alpha_D^d}{\alpha_A^a \alpha_B^b} \right) = \Delta_r G^\ominus + RT \ln Q$$

- 习题: 见下发的材料